

学校编码: 10384

分类号_____密级 _____

学号: 200425066

UDC _____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

电化学扫描探针显微技术 (ECSTM) 与扫描
电化学显微镜 (SECM) 的联用技术

The Combined Technique of ECSTM and SECM

任 永 强

指导教师姓名: 毛 秉 伟 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2007 年 8 月

论文答辩日期: 2007 年 8 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 8 月

The Combined Technique of ECSTM and SECM

A dissertation

Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of the

Requirements for the degree of

Master of Science

By

Yong-qiang Ren

Directed by

Prof. Bing-wei Mao

Department of Chemistry, Xiamen University

August, 2007

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（ ）

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名: 日期: 年 月 日

导师签名: _____ 日期: _____ 年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
 第一章 绪论.....	 1
§ 1.1 扫描隧道显微技术.....	2
§ 1.1.1 扫描隧道显微镜的基本原理.....	2
§ 1.1.2 电化学扫描隧道显微镜.....	5
§ 1.2 原子力显微镜.....	6
§ 1.2.1 原子力显微镜基本原理.....	6
§ 1.2.2 原子力显微镜的工作式.....	7
§ 1.3 扫描电化学显微镜.....	8
§ 1.3.1 扫描电化学显微镜原理及工作模式.....	9
1. 反馈模式.....	9
2. 收集-产生模式.....	10
§ 1.3.2 SECM 实验装置.....	11
§ 1.3.3 SECM 探针电极的制作.....	12
1. 玻璃包封圆盘微电极.....	13
2. 玻璃包封纳米电极.....	14
3. 电化学腐蚀制备金属纳米电极.....	14
§ 1.4 SPM 技术之间的联用.....	16
§ 1.4.1 SECM—AFM 联用技术.....	16
§ 1.4.2 SECM—STM 联用技术.....	18
§ 1.5 本论文的目标和设想.....	21
参考文献.....	22

第二章 研究方法	27
§ 2.1 试剂和气体	27
§ 2.2 电化学实验技术	27
§ 2.2.1 电化学腐蚀针尖及电泳漆包封装置	28
§ 2.2.2 纳米电极的电化学表征	30
§ 2.3 ECSTM 及 SECM 实验技术	31
§ 2.3.1 ECSTM 电解池	31
§ 2.3.2 基底工作电极	32
§ 2.3.3 Ag/AgCl 参比电极	34
§ 2.4 扫描电子显微镜	35
参考文献	37
第三章 探针纳米电极的制备	38
§ 3.1 交流电化学腐蚀制备 Pt-Ir 针尖	39
§ 3.1.1 自动断电交流腐蚀制备 Pt-Ir 针尖装置	40
§ 3.1.2 腐蚀 Pt-Ir 针尖溶液的选择	43
§ 3.1.3 交流腐蚀电压及频率对针尖形貌的影响	44
§ 3.1.4 腐蚀延时对针尖形貌的影响	46
§ 3.2 金属针尖绝缘包封	53
§ 3.2.1 电泳漆包封原理	54
§ 3.2.2 电泳漆包封针尖	55
§ 3.2.3 针尖包封后扫描电镜图片	56
§ 3.2.4 纳米电极的伏安特性	57
§ 3.2.5 电泳漆包封参数（时间、次数）对纳米电极有效半径的影响	58
§ 3.3 纳米环—盘双探针电极得制备	61
§ 3.3.1 环—盘双探针电极制备思路及步骤	62
§ 3.3.2 环—盘双探针电极电化学表征	63
§ 3.4 本章小结	65
参考文献	65

第四章 STM-SECM 联用装置的搭建及 SECM 实验	68
§ 4.1 STM-SECM 联用装置的搭建	68
§ 4.1.1 联用仪器系统的构造	68
§ 4.1.2 系统各模块的衔接	69
§ 4.2 SECM 实验	78
§ 4.2.1 SECM 正、负反馈曲线	78
1. Pt-Ir 纳米电极的正反馈实验	78
2. Pt-Ir 纳米电极的负反馈实验	82
§ 4.2.2 基于正反馈原理的 SECM 成像实验	83
§ 4.3 本章小结	85
参考文献	86
 第五章 SECM 反馈理论模拟	 87
§ 5.1 理论模拟	87
§ 5.1.1 COMSOL Multiphysics 软件介绍	87
§ 5.1.2 tip-substrate 模型建立及理论处理	88
§ 5.1.3 理论计算结果	91
1. 电极表面物种浓度分布	91
2. SECM 反馈曲线的数值模拟	92
§ 5.1.4 电极形貌对反馈的影响	94
1. 盘电极、半球电极、圆锥电极之间比较	94
2. H 值对圆锥电极反馈的影响	95
3. 绝缘包封厚度 RG 对反馈的影响	97
§ 5.2 实验结果与理论结果对比	98
§ 5.2.1 不同 H 值纳米电极的实验反馈曲线	98
§ 5.2.2 实验反馈曲线与理论曲线的对比	100
§ 5.4 本章小结	103

参考文献.....	104
作者攻读硕士学位期间发表与交流的论文.....	106
致谢.....	107

厦门大学博硕

Contents

Abstract in English.....	I
Abstract in Chinese.....	II
Chapter 1 Introduction.....	1
§ 1.1 Scanning Tunneling Microscopy(STM).....	2
§ 1.1.1 STM working principle.....	2
§ 1.1.2 Electrochemical STM.....	5
§ 1.2 Atomic Force Microscopy(AFM).....	6
§ 1.2.1 AFM working principle.....	6
§ 1.2.2 Working mode of AFM.....	7
§ 1.3 Scanning Electrochemical Microscopy(SECM).....	8
§ 1.3.1 SECM working principle and mode.....	9
1. Feedback mode.....	9
2. Collection-Generation mode.....	10
§ 1.3.2 SECM apparatus.....	11
§ 1.3.3 Fabrication of SECM Probe.....	12
1. Disk-in-Glass Microelectrodes.....	13
2. Disk-in-Glass Nanoelectrodes.....	14
3. Electrochemical etching of metal wires.....	14
§ 1.4 The combination of SPM techniques.....	16
§ 1.4.1 The combination of SECM—AFM.....	16
§ 1.4.2 The combination of SECM—STM.....	18
§ 1.5 Objective of this thesis.....	21
References.....	22
Chapter 2 Experimental.....	27

§ 2.1 Reagent and gases.....	27
§ 2.2 Electrochemical experiments techniques.....	27
§ 2.2.1 The setup for tip fabrication and electrophoretic paint insulating.....	28
§ 2.2.2 Characterization of nanoelectrodes	30
§ 2.3 ECSTM and SECM experimental technique.....	31
§ 2.3.1 ECSTM cell.....	31
§ 2.3.2 Substrate electrodes.....	32
§ 2.3.3 Ag/AgCl Reference electorde.....	34
§ 2.4 Scanning Electro Microscopy(SEM).....	35
References.....	37

Chapter 3 Fabrication of nanoelectrodes Probe.....38

§ 3.1 Alternating current etching of Pt—Ir tip.....	39
§ 3.1.1 Automatic current cut-off setup for AC etching of Pt-Ir tip.....	40
§ 3.1.2 Etching solution for Pt-Ir tip preparation.....	43
§ 3.1.3 Dependence of tip geometry on voltage and frequency.....	44
§ 3.1.4 Dependence of tip geometry on delay time of cutoff.....	46
§ 3.2 Insulating of metal tips.....	53
§ 3.2.1 The principle of electrophoretic paint insulating.....	54
§ 3.2.2 Tip insulating with electrophoretic paints	55
§ 3.2.3 SEM images of insulated tip.....	56
§ 3.2.4 C-V characteristics of nanoelectrodes.....	57
§ 3.2.5 Dependence of effective radius of nanoelectrodes on insulating Parameters.....	58
§ 3.3 Fabrication of ring-disk nanoelectrodes.....	61
§ 3.3.1 The procedure of the fabrication of the ring-disk electrodes.....	62
§ 3.3.2 Electrochemical characterization of the ring-disk electordes.....	63
§ 3.4 Summary.....	65
References.....	65

Chapter 4 Construction of the apparatus for STM-SECM and SECM

experiments	68
§ 4.1 Construction of the apparatus for STM-SECM.....	68
§ 4.1.1 Structure of the combination system	68
§ 4.1.2 Combination of the elements of the apparatus.....	69
§ 4.2 SECM experiment.....	78
§ 4.2.1 SECM positive and negative feedback approach curves.....	78
1. Positive feedback of Pt-Ir nanoelectrodes.....	78
2. Negative feedback of Pt-Ir nanoelectrodes.....	82
§ 4.2.2 SECM imaging based on the principle of feedback mode.....	83
§ 4.3 Summary.....	85
References.....	86

Chapter 5 Simulation of SECM Feedback mode.....

§ 5.1 Simulation.....	87
§ 5.1.1 Introduction of COMSOL Multiphysics softs.....	87
§ 5.1.2 The model of the tip—substrate and theoretical treatment.....	88
§ 5.1.3 Theoretical results.....	91
1. Species concentration distribution near the electrodes.....	91
2. Theoretical feedback responses	92
§ 5.1.4 The effect of tip geometry on the feedback response.....	94
1. Comparison of disk and semisphere and conical electrodes.....	94
2. Dependence of feedback response on aspect ratio H	95
3. Dependence of feedback response on RG values.....	97
§ 5.2 Comparison of theoretical and experimental results.....	98
§ 5.2.1 Experimental curves of conical electrodes with various H	98
§ 5.2.2 Comparison of experimental and theoretical approach curves.....	100

§ 5.4 Summary.....	103
References.....	104
 Publications during M. Sc. Study.....	 106
Acknowledgements.....	107

厦门大学博硕

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕